

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-003665

(43)Date of publication of application : 06.01.1999

(51)Int.Cl.

H01J 11/02
C03C 17/245
H01J 9/20
H01J 9/38

(21)Application number : 09-151323

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 09.06.1997

(72)Inventor : AOKI MASAKI
TANAKA HIROYOSHI
OTANI MITSUHIRO
YASUI HIDEAKI
KUDO MASATOSHI

(54) PLASMA DISPLAY PANEL AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the coefficient of secondary electron discharge, to lower the discharge voltage, and to improve the illuminance of light emission by coating a dielectric glass layer, which is arranged with a first electrode in a front cover plate having a discharge space between a back plate and itself, with a protecting layer of magnesium oxide having the specified surface roughness and oriented in the specified crystal surface.

SOLUTION: A MgO protecting layer has surface roughness at 30 nm or more, and oriented in a (n00) surface of a (mm0) surface, and in this case, (n), (m) means an integer 1 or more. Surface area is increased by forming a surface of the MgO layer with fine irregularity, and discharged variable of secondary electron is increased. In a MgO layer formed by a chemical deposition method, crystal having fine irregularity, which is oriented in a (100) surface or a (110) surface, is grown up by change of condition. In place of forming the fine irregularity, impurity ions having six-coordination such as of Fe, V, Mn, Cv and Ti are added to the MgO layer so that the secondary electron is discharged from multiple impurity levels within a band gap, or combination thereof can be used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3425063

[Date of registration]

02.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-3665

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月6日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	F I	
H 0 1 J 11/02		H 0 1 J 11/02	B
C 0 3 C 17/245		C 0 3 C 17/245	Z
H 0 1 J 9/20		H 0 1 J 9/20	A
9/38		9/38	A

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平9-151323	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成9年(1997) 6月9日	(72) 発明者	青木 正樹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	田中 博由 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	大谷 光弘 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中島 司朗

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマディスプレイパネル及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 プラズマディスプレイパネルの誘電体ガラス層上の保護膜において、放電電圧の低減と輝度の向上を図り、加えて、その製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 プラズマディスプレイパネルにおいて、誘電体ガラス層上にCVD法を用いて(100)面あるいは(110)面配向し、且つ、表面粗さが30nm以上のMgO保護層を形成することによって、MgO保護層の2次電子放出係数を向上することにより、放電電圧の低減とパネル輝度を向上させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の電極及び誘電体ガラス層が配設されたフロントカバープレートと、第2の電極及び蛍光体層が配設されたバックプレートとが、前記誘電体ガラス層及び蛍光体層を対向させた状態で配され、前記フロントカバープレート及びバックプレートの間に隔壁で仕切られた放電空間が形成されたプラズマディスプレイパネルであって、

前記誘電体ガラス層には、

30nm以上の表面粗さを有し、又、(n00)面配向(ただしnは1以上の整数)あるいは(mm0)面配向(ただしmは1以上の整数)の酸化マグネシウム(MgO)から成る保護層が被覆されていることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

【請求項2】 第1の電極及び誘電体ガラス層が配設されたフロントカバープレートと、第2の電極及び蛍光体層が配設されたバックプレートとが、前記誘電体ガラス層及び蛍光体層を対向させた状態で配され、前記フロントカバープレート及びバックプレートの間に隔壁で仕切られた放電空間が形成されたプラズマディスプレイパネルであって、

前記誘電体ガラス層には、

6配位の不純物イオンを含む(n00)面、あるいは(mm0)面(ただしn, mは1以上の整数)配向の酸化マグネシウム(MgO)から成る保護層が被覆されていることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

【請求項3】 前記6配位の不純物イオンが、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、バナジウム(V)、マンガン(Mn)、クロム(Cr)、ルテニウム(Ru)、チタン(Ti)、タンタル(Ta)、パラジウム(Pd)、アルミニウム(Al)、ロジウム(Rh)、アンチモン(Sb)、ニオブ(Nb)からなる群より選ばれたものであることを特徴とする請求項2記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項4】 第1の電極及び誘電体ガラス層が配設されたフロントカバープレートの誘電体ガラス層に、30nm以上の表面粗さを有し、(n00)面、又は(mm0)面(ただしn, mは1以上の整数)に配向した酸化マグネシウム(MgO)保護層を形成する第1ステップと、

MgO保護層が形成されたフロントカバープレートと、第2の電極及び蛍光体層が配設されたバックプレートとを、対向して配すると共に、フロントカバープレート及びバックプレートの間に形成される放電空間内にガス媒体を封入する第2ステップと、を備えることを特徴とするプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項5】 前記第1ステップの前に、フロントカバープレートの誘電体ガラス層をエッチング処理するサブステップを備えることを特徴とする請求項

4記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項6】 前記第1ステップは、30Pa～300Paの反応容器内圧力で化学蒸着法(CVD法)により、マグネシウムの有機金属化合物および酸素を用いて、保護層を形成することを特徴とする請求項4記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項7】 前記第1ステップは、300Pa～1300Paの反応容器内圧力で化学蒸着法(CVD法)により、マグネシウムの有機金属化合物および酸素を用いて、保護層を形成することを特徴とする請求項5記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項8】 第1の電極及び誘電体ガラス層が配設されたフロントカバープレートの誘電体ガラス層に、(n00)面、又は(mm0)面(ただしn, mは1以上の整数)に配向し、かつ、6配位の不純物イオンが含有された酸化マグネシウム(MgO)保護層を形成する第1ステップと、

MgO保護層が形成されたフロントカバープレートと、第2の電極及び蛍光体層が配設されたバックプレートとを、対向して配すると共に、フロントカバープレート及びバックプレートの間に形成される放電空間内にガス媒体を封入する第2ステップと、を備えることを特徴とするプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表示デバイスなどに用いるプラズマディスプレイパネル及びその製造方法に関するものであって、特に、高品位用のプラズマディスプレイパネルに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ハイビジョンをはじめとする高品位で大画面のテレビに対する期待が高まっている中で、CRT、液晶ディスプレイ(以下、LCDと記載する)、プラズマディスプレイパネル(Plasma Display Panel、以下PDPと記載する)といった各ディスプレイの分野において、これに適したディスプレイの開発が進められている。

【0003】従来からテレビのディスプレイとして広く用いられているCRTは、解像度・画質の点で優れているが、画面の大きさに伴って奥行き及び重量が大きくなる点で40インチ以上の大画面には不向きである。また、LCDは、消費電力が少なく、駆動電圧も低いという優れた性能を有しているが、大画面を作製するのに技術上の困難性があり、視野角にも限界がある。

【0004】これに対して、PDPは、小さい奥行きでも大画面を実現することが可能であって、既に40インチクラスの製品も開発されている。PDPは、大別して

直流型(DC型)と交流型(AC型)とに分けられるが、現在では大型化に適したAC型が主流となっている。図4は、従来の一般的な交流面放電型PDPの概略断面図である。図4において、フロントカバープレート51上に一对の表示電極(放電電極)52が配設され、その上を鉛ガラス[$PbO-B_2O_3-SiO_2$ ガラス]からなる誘電体ガラス層53およびMgOからなる保護膜54で覆われている。

【0005】また、バックプレート55上には、アドレス電極56が配され、その上に前記誘電体ガラス層53と同じ組成の誘電体ガラス層57と隔壁58と、赤または緑または青の紫外線励起蛍光体からなる蛍光体層59とが配設され、誘電体ガラス層57、隔壁58に囲まれた放電空間60内には放電ガスが封入されている。なお、図4では断面で図示しているが、表示電極52とアドレス電極56とは実際には通常、直交して設けられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このようなPDPにおいて、以下に述べるように、輝度及び放電電圧(回路の駆動電圧)に対する課題がある。40～42インチクラスのテレビ用のPDPにおいて、NTSCの画素レベル(画素 640×480 個、セルピッチ $0.43\text{mm} \times 1.29\text{mm}$ 、1セルの面積 0.55mm^2)の場合、現在 $150 \sim 250\text{cd}/\text{m}^2$ 程度の画面輝度が獲られている(機能材料1996年2月号Vol.16, No.2 ページ7参照)。

【0007】これに対して、近年期待されているフルスペックの42インチクラスのハイビジョンテレビでは、画素数が 1920×1125 で、セルピッチは $0.15\text{mm} \times 0.48\text{mm}$ となる。この場合、1セルの面積は 0.072mm^2 であって、NTSCの場合と比べて $1/7 \sim 1/8$ となるため、42インチのハイビジョンテレビ用のPDPを、従来通りのセル構成で作製した場合、画面の輝度は $30 \sim 40\text{cd}/\text{m}^2$ 程度に低下することが予想される。

【0008】従って、42インチのハイビジョンテレビ用のPDPにおいて、現行のNTSCのCRT並の明るさ($500\text{cd}/\text{m}^2$)を得ようとするれば、各セルの輝度を12～15倍程度に向上させることが必要となる。このような背景のもとで、PDPのセルの輝度を向上させる技術が望まれている。

【0009】PDPの発光原理は基本的に蛍光灯と同様であって、放電に伴って放電ガスから紫外線が放出され、この紫外線によって赤、緑、青の蛍光体励起発光されるが、放電エネルギーの紫外線への変換する効率や、蛍光体における可視光への変換効率が低いので、蛍光灯のように高い輝度を得ることは難しい。この点に関して、応用物理Vol.51, No.3 1982年 ページ344～347には、 $He-Xe$ 、 $Ne-Xe$ 系のガス

組成のPDPにおいて、電気エネルギーの約2%しか紫外線放射に利用されておらず、最終的に可視光に利用されるのは0.2%程度ということが記載されている(光学技術コンタクトVol.34, No.1 1996年 ページ25, FLAT PANEL DISPLAY 96' Part 5-3, NHK 技術研究第31巻 第1号 昭和54年 ページ18参照)。

【0010】ところで、前述した誘電体ガラス層53の保護層54としては、耐スパッタリング性に優れたものであることが必要であるが、放電エネルギーの紫外線への変換効率を上げるためには又放電電圧を低くするためにも、その2次電子放出係数が高いことも重要である。従来からこのような条件をある程度満たすものとしてMgOが広く用いられているが、更に、2次電子放出係数の高いものが望まれる。

【0011】そこで、本発明は、保護層の2次電子放出係数を向上させることによって、放電電圧を低くし、かつ、発光輝度に優れたプラズマディスプレイパネルを提供し、加えて、その製造方法を提供することを目的となされたものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、第1の電極及び誘電体ガラス層が配設されたフロントカバープレートと、第2の電極及び蛍光体層が配設されたバックプレートとが、前記誘電体ガラス層及び蛍光体層を対向させた状態で配され、前記フロントカバープレート及びバックプレートの間に隔壁で仕切られた放電空間が形成されたプラズマディスプレイパネルであって、前記誘電体ガラス層には、 30nm 以上の表面粗さを有し、又、 $(n00)$ 面配向(ただし n は1以上の整数)あるいは $(m00)$ 面配向(ただし m は1以上の整数)の酸化マグネシウム(MgO)から成る保護層が被覆されていることを特徴とする。

【0013】当該構成を有するプラズマディスプレイパネルは、第1の電極及び誘電体ガラス層が配設されたフロントカバープレートの誘電体ガラス層に、 30nm 以上の表面粗さを有し、 $(n00)$ 面、又は $(m00)$ 面(ただし n, m は1以上の整数)に配向した酸化マグネシウム(MgO)保護層を形成する第1ステップと、MgO保護層が形成されたフロントカバープレートと、第2の電極及び蛍光体層が配設されたバックプレートとを、対向して配すると共に、フロントカバープレート及びバックプレートの間に形成される放電空間内にガス媒体を封入する第2ステップとを備える方法で製造することができる。

【0014】また、上記目的を達成するために、第1の電極及び誘電体ガラス層が配設されたフロントカバープレートと、第2の電極及び蛍光体層が配設されたバックプレートとが、前記誘電体ガラス層及び蛍光体層を対向させた状態で配され、前記フロントカバープレート及び

バックプレートの上に隔壁で仕切られた放電空間が形成されたプラズマディスプレイパネルであって、前記誘電体ガラス層には、6配位の不純物イオンを含む(n00)面、あるいは(mm0)面(ただしn, mは1以上の整数)配向の酸化マグネシウム(MgO)から成る保護層が被覆されていることを特徴とする。

【0015】この構成のプラズマディスプレイパネルは、第1の電極及び誘電体ガラス層が配設されたフロントカバープレートの誘電体ガラス層に、(n00)面、又は(mm0)面(ただしn, mは1以上の整数)に配向し、かつ、6配位の不純物イオンが含有された酸化マグネシウム(MgO)保護層を形成する第1ステップと、MgO保護層が形成されたフロントカバープレートと、第2の電極及び蛍光体層が配設されたバックプレートとを、対向して配すると共に、フロントカバープレート及びバックプレートの間に形成される放電空間内にガス媒体を封入する第2ステップとを備える方法によって製造することができる。

【0016】なお、MgOはNaCl岩塩構造の結晶構造を持ち、Mgのまわりに6個の酸素イオンを配置するため、Mgイオンは6配位イオンと言う。

【0017】

【発明の実施の形態】

【はじめに】はじめに、本発明について概説する。まず、保護層の2次電子放出係数を向上させるための第1の方法は、MgO層の表面に微細な凹凸を設け、放電空間に臨む保護層の実質上の表面積を増加させることで、2次電子の放出量を増加させる方法である。

【0018】即ち、この第1の方法は、熱CVD法やプラズマCVD法でMgOを作成する時に、CVD法の条件を変えることで(特に、反応時のガス圧力)、CVD特有の基板表面での熱分解析出反応を利用することにより表面のモルフォロジー(結晶形態)を変え、2次電子放出量の多い(100)面あるいは(110)面に配向した微細な凹凸を有し、比較的大きな表面粗さの表面形状の結晶成長を行う方法である。

【0019】従来の真空蒸着法やスパッタ法では微細な凹凸が付けにくく、一般に10nm以下の凹凸の表面粗さが小さい比較的平坦な面となる。なお、ここで(100)面、(110)面と言うのは、結晶学的にはより高次の(200)面、(300)面あるいは(220)面、(330)面と同じことで、(100)面、(110)面で代表して表現する。

【0020】又、誘電体ガラス表面に微細な凹凸を付け、その上にCVD法でMgOの結晶を成長させても、その凹凸に相似の形で結晶が成長し、実質上のMgO層の表面積が増大して γ 値が大きくなる。なお、この場合には、CVD法で凹凸が形成されにくい条件でも、誘電体ガラス層に凹凸を形成していない場合と同等の凹凸を形成することができる。

【0021】このように保護層表面に凹凸を設け、表面粗さを粗くすることで2次電子の放出量を増加させることができるので、パネル輝度の向上を図るとともに、放電電圧の低下をも図ることができる。次に第2の方法は、MgOに不純物イオンを添加し、MgOのバンドギャップ(禁止帯)内に多くの不純物準位を作りそこから2次電子が放出されるようにする方法である。即ち、MgOのバンドギャップ(禁止帯)内に不純物準位が多数形成されると、そこに高いエネルギーを持った電子がトラップされて、そこからイオンの基底状態に電子が遷移することにより、MgO層の表面から2次電子が多数発生することを利用する方法である。この場合、MgO中のMgと置換するイオン種は、MgOのMgと同じく6配位を取るイオンが好ましい(例えば、プラズマディスプレイ、共立出版、pp47~49 1983)。

【0022】この第2の方法において、前記第1の方法と組み合わせることにより、放電電圧低下の効果は顕著になる。以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

【実施の形態1】

(PDPの全体的な構成及び製法)図1は、本実施の形態に係る交流面放電型PDPの概略断面図である。なお、図1ではセルCLが1つだけ示されているが、赤、緑、青の各色を発光するセルが多数配列されてPDPが構成されている。

【0023】このPDPは、前面ガラス基板(フロントカバープレート)11上に放電電極(表示電極)12と誘電体ガラス層13が配された前面パネル10と、背面ガラス基板(バックプレート)21上にアドレス電極22、誘電体ガラス層23、隔壁24、蛍光体層25が配された背面パネル20とを張り合わせ、前面パネル10と背面パネル20の間に形成される放電空間30内に放電ガスが封入された構成となっており、以下に示すように作製される。なお、図1では便宜上断面で示しているが、放電電極12とアドレス電極22とは実際には直交して設けられている。

【0024】前面パネル10の作製：前面パネル10は、前面ガラス基板11上に放電電極(表示電極)12を形成し、その上に鉛系の誘電体ガラス層13で覆い、更に誘電体ガラス層13の表面上に微細な凹凸のある保護層14を形成することによって作製する。本実施の形態では、放電電極12は銀電極であって、銀電極用のペーストをスクリーン印刷した後に焼成する方法で形成する。また、鉛系の誘電体ガラス層13の組成は、酸化鉛[PbO]75重量%、酸化硼素[B₂O₃]15重量%、酸化珪素[SiO₂]10重量%であって、スクリーン印刷法と焼成によって形成する。

【0025】保護層14は、酸化マグネシウム(MgO)からなり、結晶が(100)面あるいは(110)面に配向され表面が微細な凹凸形状をした膜構造となっ

ている。本実施の形態では、CVD法（熱CVD法、プラズマCVD法）を用いて、このような（100）面あるいは（110）面配向の酸化マグネシウムからなる微細な凹凸結晶の保護層を形成する。具体的なCVD法による保護層の形成方法については後述する。

【0026】背面パネル20の作製：背面ガラス基板21上に、銀電極用のペーストをスクリーン印刷しその後焼成する方法によってアドレス電極22を形成し、その上に前面パネル10の場合と同様にスクリーン印刷法と焼成によって鉛系の誘電体ガラス層23を形成する。そして、ガラス製の隔壁24を所定のピッチで固着する。そして、隔壁24に挟まれた各空間内に、赤色蛍光体、緑色蛍光体、青色蛍光体の中の1つを配設することによって蛍光体層25を形成する。各色の蛍光体としては、一般的にPDPに用いられている蛍光体を用いることができるが、ここでは次の蛍光体を用いる。

【0027】

赤色蛍光体： $(YxGd_{1-x})BO_3:Eu^{3+}$

緑色蛍光体： $BaAl_{12}O_{19}:Mn$

青色蛍光体： $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$

パネル10及び20張り合わせによるPDPの作製：次に、前述のように作製した前面パネル10と背面パネル20とを封着用ガラスを用いて放電電極とアドレス電極とが直交するように張り合せると共に隔壁24で仕切られた放電空間30内を高真空（ 8×10^{-7} Torr）に排気した後、所定の組成の放電ガスを所定の圧力で封入することによってPDPを作製する。

【0028】なお、本実施の形態では、PDPのセルサイズは、40インチクラスのハイビジョンテレビに適合するよう、セルピッチを0.2mm以下、放電電極12の電極間距離dを0.1mm以下に設定する。また、封入する放電ガスの組成は、従来から用いられているNe-Xe系であるが、Xeの含有量を10体積%以上に設定するとともに、封入圧力を500～760 Torrの範囲に設定することによりXeの濃度を高め、セルの発光輝度の向上を図っている。

【0029】（CVD法による保護層14の形成について）図2は、前記保護層14を形成する際に用いるCVD装置40の概略図である。このCVD装置40は、熱CVD及びプラズマCVDの何れも行うことができるものであって、CVD装置本体45の中には、ガラス基板47（図1における放電電極12及び誘電体ガラス層13を形成した前面ガラス基板11）を加熱するヒータ部46が設けられ、CVD装置本体45内は排気装置49で減圧にすることができるようになっている。また、CVD装置本体45の中にプラズマを発生させるための高周波電源48が設置されている。

【0030】Arガスボンベ41a、41bは、キャリアであるアルゴン[Ar]ガスを、気化器（バブラー）42、43を経由してCVD装置本体45に供給するも

のである。気化器42は、MgOの原料（ソース）となる金属キレートを加熱して蓄え、Arガスボンベ41aからArガスを吹き込むことによって、この金属キレートを蒸発させてCVD装置本体45に送り込むことができるようになっている。

【0031】気化器43は、MgOの原料（ソース）となるシクロペンタジエニル化合物を加熱して貯え、Arガスボンベ41bからArガスを吹き込むことによって、このシクロペンタジエニル化合物を蒸発させてCVD装置本体45に送り込むことができるようになっている。酸素ボンベ44は、反応ガスである酸素[O₂]をCVD装置本体45に供給するものである。

【0032】（1）熱CVD法

前記CVD装置40を用いて熱CVD法を行う場合、ヒータ部46の上に、誘電体ガラス層13を上にしてガラス基板47を置き、所定の温度（250～400℃、以下各表の「ガラス基板の加熱温度」の欄を参照。）に加熱すると共に、反応容器内を排気装置49で30Pa～300Paと低圧に減圧する。

【0033】そして、気化器42または気化器43で、ソースとなるMgOの金属キレートまたはシクロペンタジエニル化合物を所定の温度（以下各表の「気化器の温度」の欄を参照。）に加熱しながら、Arガスボンベ41aまたは41bからArガスを送り込む。また、これと同時に、酸素ボンベ44から酸素を流す。これによって、CVD装置本体45内に送り込まれる金属キレート若しくはシクロペンタジエニル化合物が酸素と反応し、ガラス基板47の誘電体ガラス層13の表面上に凹凸があり、表面粗さが比較的粗く実質上の表面積が従来よりも増加されたMgOからなる保護層14が形成される。

【0034】（2）プラズマCVD法

上記構成のCVD装置40を用いて、プラズマCVDを行う場合も、熱CVDの場合と同様に行うが、ヒータ部46によるガラス基板47の加熱温度は250～300℃程度（以下各表の「ガラス基板の加熱温度」の欄を参照。）に、排気装置49を用いて圧力30～300Paに減圧し、高周波電源48を駆動して、例えば、13.56MHzの高周波電界を印加することにより、CVD装置本体45内にプラズマを発生させながら、表面が凹凸状の表面粗さが粗いMgOからなる保護層14を形成する。

【0035】気化器42或は気化器43から供給するソース（金属キレート及びシクロペンタジエニル化合物）としては、例えば、Magnesium Dipivaloyl Methane $[Mg(C_{11}H_{19}O_2)_2]$ 、Magnesium Acetylacetone $[Mg(C_5H_7O_2)_2]$ 、Cyclopentadienyl Magnesium $[Mg(C_5H_5)_2]$ 、Magnesium Trifluoroacetylacetone $[Mg(C_5H_5F_3O_2)_2]$ を挙げることができる。

【0036】このようなソースを用いて熱CVD法或はプラズマCVD法で保護層を形成することにより、（1

に、保護層の主成分であるMgOのソースとなる金属キレート或はシクロペンタジエニル化合物を加熱して貯え、CVD装置本体45に送り込む。それと共に、気化器43に、添加剤としての6配位の不純物イオンのソースとなる金属キレートやシクロペンタジエニル化合物を加熱して貯え、CVD装置本体45に送り込む。

【0048】そして、酸素と反応させることによって、MgOに不純物イオンが添加された保護層が作製される。不純物イオンの添加量は、反応容器に供給する原料の比率で決定され、MgO層形成用の原料に対して、モル比で0.1%以上添加することが望ましい。気化器43から供給する不純物イオンとしてのソースの具体例としては、MgOと同じく6配位を採る鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、バナジウム(V)、マンガン(Mn)、クロム(Cr)、ルテニウム(Ru)、チタン(Ti)、タンタル(Ta)、パラジウム(Pd)、アルミニウム(Al)、ロジウム(Rh)、アンチモン(Sb)、ニオブ(Nb)等の遷移金属のアセチルアセトン化合物[M(C₅H₇O₂)₃]等を挙げることができる(上記化学式で、Mは遷移金属の元素を表す)。

【0049】このように、本実施の形態のPDPのMgO保護層には、6配位の不純物イオンが添加されているので、前述したようにMgOの禁止帯に不純物準位が形成されることで2次電子放出係数 γ 値は向上され、PDP放電電圧を低下させ、かつ、発光輝度を向上させる効果を奏する。また、この場合に、CVD法における圧力を300Pa~1300Paにコントロールしても上記不純物イオン添加による効果を得ることができるが、CVD法における圧力を前記実施の形態1のように低くコントロール(30Pa~300Pa)して保護層の表面に凹凸を形成させれば、保護層の実質的な面積も大きくできるので、2次電子放出係数 γ が一層向上する。

【0050】但し、遷移金属を中心とする不純物イオンの添加量は0.5%(モル比)を越えるとMgO層が着色する可能性がありその場合輝度の低下がおこるので、添加量としては0.5%(モル比)以下が望ましい。

【0051】

【実施例】

【実施例1~6】

【0052】

【表1】

試料番号	保護層の形成方法	CVD原料(MgO形成用)	気化器の温度(℃)	ガラス基板の加熱温度(℃)	反応容器の圧力(Pa)	X線解析結果	MgOの表面凹凸粗さ(nm)	放電ガスと比率(%)内体積%	封入ガス圧力(Torr)	放電開始電圧(V)	放電維持電圧(V)	パネルの輝度(cd/m ²)
1	熱CVD法	Mg(C ₁₁ H ₁₃ O ₂) ₂	125	350	30	(100)面配向	30	Ne(90)-Xe(10)	500	205	138	500
2	プラズマCVD法	Mg(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	80	250	100	"	65	Ne(85)-Xe(15)	550	195	125	502
3	"	"	"	300	300	(110)面配向	60	"	"	198	128	495
4	熱CVD法	Mg(C ₅ H ₇) ₂	80	400	300	"	65	Ne(90)-Xe(10)	600	197	129	493
5	"	Mg(C ₁₁ H ₁₃ O ₂) ₂	125	380	250	"	85	"	760	205	135	489
6	プラズマCVD法	"	"	300	30	(100)面配向	65	Ne(90)-Xe(10)	500	182	119	502
7*	"	"	"	"	1300	"	5	"	500	240	170	450
8*	MgOを真空蒸着法にて形成					(111)面配向	2	"	"	258	195	405

* 試料番号7~8は比較例

【0053】表1に示した試料No. 1~6のPDPは、上記実施の形態1に基づいて作製したいろいろな表面粗さ(凹凸の寸法)のMgO保護層を有するものであって、PDPのセルサイズは、42インチのハイビジョンテレビ用のディスプレイに合わせて、隔壁24の高さは0.15mm、隔壁24の間隔(セルピッチ)は0.15mmに設定し、放電電極12の電極間距離dは0.05mmに設定した。

【0054】鉛系の誘電体ガラス層13は、75重量%

の酸化鉛[PbO]と15重量%の酸化硼素[B₂O₃]と10重量%の酸化珪素[SiO₂]と有機バインダー[α -ターピネオールに10%のエチルセルローズを溶解したもの]とを混合してなる組成物を、スクリーン印刷法で塗布した後、520℃で10分間焼成することによって形成し、その膜厚は20 μ mに設定した。

【0055】放電ガスにおけるNeとXeの比率及び封入圧力は、表1の各該当欄に示す条件に設定した。MgO保護層の形成方法については、試料No. 1, 4, 5

では保護層を熱CVD法で形成し、試料No. 2, 3, 6では保護層をプラズマCVD法で形成した。また、試料No. 1, 5, 6ではMagnesium Dipivaloyl Methane $[Mg(C_{11}H_{19}O_2)_2]$ を、試料No. 2, 3ではMagnesium Acetylacetonate $[Mg(C_5H_7O_2)_2]$ を、試料No. 4ではCyclopentadienyl Magnesium $[Mg(C_5H_5)_2]$ をソースとして用いた。

【0056】また、気化器の温度、ガラス基板47の加熱温度は、表1の各欄に示す条件に設定して作製した。なお、熱CVD法の場合、反応容器の圧力を30Pa～300PaとしArガスの流量は1L/分、酸素の流量は2L/分で、共に1分間流し、膜形成速度は1.0μm/分に調整し、MgOの保護膜の厚さは1.0μmに設定した。

【0057】プラズマCVD法の場合、反応容器の圧力を30Pa～300PaとしArガスの流量は1L/分、酸素の流量は2L/分として共に1分間流し、高周波の印加は300Wで1分間行い、膜形成速度は0.9μm/分に調整し、形成するMgO保護層の厚さは0.9μmに設定した。このように形成した試料No.1～6の保護層をX線解析した結果、試料No. 1, 2, 6では(100)面配向、試料No. 3, 4, 5では(110)面配向のMgO層が形成されていることが確認された。

【0058】試料No. 7, 8は比較例のPDPであって、試料No. 7はMgO保護層を表1に示すようにCVD法における反応容器の圧力を1300Paと高く設定して形成したもの、試料No. 8は従来の真空蒸着法によって形成したものである。

(MgO保護層の凹凸、即ち表面粗さの測定) JISの十点平均粗さ測定法に基づいて公知の粗さメータを用い

て触針法になどによって測定することができる。

【0059】本実施例では、(株)東京精密社製の表面粗さ計(機種; B-MD-303A)を使用して計測した。なお、これらの以下の作製したパネルの表面粗さを示す凹凸のデータは、パネルの保護層全面で測定した表面粗さの平均値である。試料No. 1～6の表面の表面粗さは、30～85nmであった。

【0060】試料No. 7では、(100)面配向であるが反応容器のガス圧が1300Paと高いために平坦な表面となっている。又、試料No. 8では、配向面が(111)面であって表面粗さが2nmの平坦な表面となっている。

(パネルの放電開始電圧Vf、放電維持電圧Vおよびパネル輝度の測定) パネルの放電開始電圧Vfは放電電極(表示電極)間に交流電源を接続し、電圧を除々に印加し、放電が開始する時の電圧であり、また放電維持電圧Vは、放電開始後に電圧を下げていき、放電が消滅する直前の電圧である。

【0061】また、パネル輝度については、パネル全面が点灯している時の放電維持電圧で測定し、周波数30KHzで駆動させた時の輝度を測定した。これらの結果は表1に示されている。本発明に係る試料No. 1～6のPDPは、放電開始電圧Vf及び放電維持電圧V何れもが比較例の試料No. 7, 8のPDPよりも低く、又パネル輝度も向上しているのがわかる。

【0062】これは試料No. 1～6のPDPで2次電子放出量が多くなったことを裏付けている。

【実施例9～13】

【0063】

【表2】

試料番号	保護層の形成方法	CVD原料(MgO形成用)	気化器の温度(℃)	ガラス基板の加熱温度(℃)	誘電体ガラス層の表面粗さ(加工状態)(nm)	反応容器の圧力(Pa)	X線解析結果	MgOの表面表面粗さ(nm)	放電ガスの種類と比率(%)内体積%	封入ガス圧力(Torr)	放電開始電圧(V)	放電維持電圧(V)	パネルの輝度(cd/m ²)
9	熱CVD法	$Mg(C_{11}H_{19}O_2)_2$	125	350	フッ酸でエッチング50	1300	(100)面配向	55	Ne(90)-Xe(10)	500	200	142	495
10	プラズマCVD法	"	"	"	"	1300	"	55	"	"	198	140	498
11	"	$Mg(C_5H_7O_2)_2$	80	300	"	300	(110)面配向	100	"	"	185	120	503
12	"	"	"	"	"	"	"	"	Ne(85)-Xe(15)	760	195	124	496
13	熱CVD法	$Mg(C_5H_7O_2)_2$	80	400	"	30	(100)面配向	65	Ne(50)-Xe(50)	600	195	128	489
14*	MgOを真空蒸着法にて形成				"	"	(111)面配向	52	"	"	235	170	433

* 試料番号14は比較例

【0064】試料No. 9～13のPDPは、実施の形態2に基づいて保護層の凹凸を変化させて作製したもの

であり、上記試料No. 1～6のPDPと同様の設定であるが、誘電体ガラス層の表面をフッ酸でエッチング処

理した点を異にしている。表2の試料No. 14のPDPは、MgO保護層を真空蒸着法により作製した比較例であり、保護層以外は試料No. 9～13のPDPと同じ設定である。

【0065】本実施例No. 9～No. 13のPDP及び比較例14のPDPでは、誘電体ガラス層13に予めエッチング処理によって凹凸を形成してあるので、その凹凸が保護層表面の粗さにも反映され、表2の表面粗さの欄に示されるように、反応容器内の圧力が試料No. 9, 10のPDPのように1300Paと高圧の場合、或は、試料No. 14のPDPのように真空蒸着法でも比較的粗い表面の保護層を形成することができる。

【0066】各PDPのMgO保護層は、試料No. 9, 10, 13のPDPでは(100)面配向、試料No. 11, 12のPDPでは(110)面配向、試料No. 14では(111)面配向であった。試料No. 9～13のPDPは、表1の試料No. 7のPDPと比べて放電開始電圧Vf及び放電維持電圧Vが共に低く、輝度も向上している。

【0067】これは、表面粗さが粗くなることによって、2次電子放出量が多くなったことを裏付けている。又、試料No. 14のPDPは、試料No. 9～13のPDPと比べて放電開始電圧Vf及び放電維持電圧V共に高く、パネルの輝度が低い。これは、試料No. 14のPDPのMgO保護層は、表面粗さが52nmと粗いものの、(111)面配向であるため2次電子放出係数 γ の向上効果が少ないことを示している。

【0068】更に試料No. 9～No. 13のPDPの中でも、特に、試料No. 11及びNo. 12は、表面粗さが粗くそれに伴って放電開始電圧Vf、放電維持電圧V双方共に低く、パネル輝度も高いことがわかる。これは、誘電体ガラス層に凹凸形成した上に、CVD法で300Pa以下の低圧で保護層を形成することによって特に、2次電子放出係数 γ を向上させる効果が顕著なものとなることを示している。

【0069】[実施例15～28]

【0070】

【表3】

試料 番号	保護層 の形成 方法	CVD原料		気化器 の温度 (℃)	ガラス 基板の 加熱温 度(℃)	反応容 器の圧 力(Pa)	X線 解析 結果	MgOの 表面 粗さ(nm)	放電ガス の種類と 比率(%) と内 体積%	封入 ガス圧 力(Torr)	放電 開始電 圧(Vf)	放電 維持電 圧(V)	パネル の輝度 (cd/m ²)
		(MgO形 成用)	(不純物添加) Mg(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ に対するモル比										
15	熱CVD法	Mg(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	Fe(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ (0.1%)	80	250	1300	(100)面配向	6	Ne(90)-Xe(10)	550	210	143	496
16	プラズマ CVD法	Mg(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ (0.3%)	"	"	"	"	"	"	"	208	140	498
17	"	"	Co(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ (0.1%)	"	"	"	"	"	"	"	205	135	493
18	"	"	V(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ (0.2%)	"	"	"	"	"	"	"	206	139	492
19	"	"	Mn(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ (0.3%)	125	300	60	"	62	"	"	182	117	496
20	"	"	Cr(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ (0.1%)	"	"	"	"	"	"	"	180	118	489
21	"	"	Ru(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ (0.2%)	"	"	"	"	"	"	"	189	123	492
22	"	"	Ti(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ (0.3%)	"	"	"	"	"	"	"	184	119	499
23	"	"	Ta(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ (0.4%)	"	"	"	"	"	"	"	188	124	493
24	"	"	Pd(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ (0.5%)	"	"	"	"	"	"	"	186	123	490
25	"	"	Al(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ (0.4%)	"	"	250	(110)面配向	81	Ne(85)-Xe(15)	600	183	121	496
26	"	"	Rh(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ (0.2%)	"	"	"	"	"	"	"	184	123	492
27	"	"	Sb(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ (0.3%)	"	"	"	"	"	"	"	187	125	490
28	"	"	Nb(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ (0.1%)	"	"	"	"	"	"	"	185	123	494

【0071】試料No. 15～28のPDPは、実施の形態3に基づいて作製したものであり、前記実施例No. 1～6のPDPと同様の設定であるが、MgO形成用のCVD原料として、Mg化合物に加えて6配位の金属を中心としたアセチルアセトン化合物を用いているところが異っている。試料No. 15～28のPDPでは、MgOに不純物としてFe, Ni, Co, V, Mn, Cr, Ru, Ti, Ta, Pd, Al, Rh, Sb, Nbの6配位を有する金属イオンを添加した。

【0072】又、試料No. 19～28のPDPでは、CVD法による保護層形成時の圧力を300Pa以下の

低い圧力に設定した。なお、各PDPのMgO保護層の結晶面は、試料No. 15～24が(100)面配向、試料No. 25～28が(110)面配向であった。試料No. 15～No. 18のPDPでは、表1の試料No. 7と比べて放電開始電圧Vf及び放電維持電圧Vが低く、輝度が高いことがわかる。

【0073】これは、遷移金属を中心とした6配位を有するアセチルアセトン化合物を不純物イオンとして添加することにより、MgOの禁止帯内に不純物準位が形成されるため2次電子の放出量が多くなったことを示している。又、試料No. 19～No. 28のPDPでは、

更に、放電開始電圧 V_f 、放電維持電圧 V の低下が見られる。これは、 MgO 層の表面を粗く（ $62 \sim 81 \text{ nm}$ ）し且つ不純物金属イオンを添加すれば、2次電子放出係数が更に向上することを示している。

【0074】（ MgO 保護層の表面粗さの下限値について）図3は、試料No. 1～6, 9～13について保護層の表面粗さ（凹凸、 nm ）に対する放電開始電圧 V_f （ V ）をプロットした特性図である。この特性図に示すように、放電開始電圧低下の効果は表面粗さが 30 nm 未満であると小さいが、 30 nm 以上にすれば効果が顕著であることが分かる。

【0075】

【発明の効果】以上説明したように本発明のプラズマディスプレイパネルは、第1の電極及び誘電体ガラス層が配設されたフロントカバープレートと、第2の電極及び蛍光体層が配設されたバックプレートとが、前記誘電体ガラス層及び蛍光体層を対向させた状態で配され、前記フロントカバープレート及びバックプレートの間に隔壁で仕切られた放電空間が形成されたプラズマディスプレイパネルであって、前記誘電体ガラス層には、 30 nm 以上の表面粗さを有し、又、（ $n00$ ）面配向（ただし n は1以上の整数）あるいは（ $mm0$ ）面配向（ただし m は1以上の整数）の酸化マグネシウム（ MgO ）から成る保護層が被覆されていることを特徴とする。

【0076】これによって、 MgO 保護層の2次電子放出係数を向上させることによって放電電圧を低下させ、かつ、パネル輝度の向上を図ることができる。そして、このようなプラズマディスプレイパネルは、第1の電極及び誘電体ガラス層が配設されたフロントカバープレートの誘電体ガラス層に、 30 nm 以上の表面粗さを有し、（ $n00$ ）面、又は（ $mm0$ ）面（ただし n, m は1以上の整数）に配向した酸化マグネシウム（ MgO ）保護層を形成する第1ステップと、 MgO 保護層が形成されたフロントカバープレートと、第2の電極及び蛍光体層が配設されたバックプレートとを、対向して配すると共に、フロントカバープレート及びバックプレートの間に形成される放電空間内にガス媒体を封入する第2ステップとを備える方法で製造することができる。

【0077】ここで前記第1ステップでは、 $30 \text{ Pa} \sim 300 \text{ Pa}$ の反応容器内圧力で化学蒸着法（CVD法）により、マグネシウムの有機金属化合物および酸素を用いて保護層を作製することができる。また、前記第1ステップの前に、フロントカバープレートの誘電体ガラス層をエッチング処理するサブステップを付加すれば、 MgO 保護層の凹凸は、誘電体ガラス層に予め形成された凹凸と相似に形成されるので、表面粗さが 30 nm 以上の MgO 保護層を形成する前記第1ステップにおける圧力等の条件が緩和される。

【0078】具体的には、CVD法における保護層形成時の反応容器内の圧力を特に低圧にしなくても、 300

$\text{Pa} \sim 1300 \text{ Pa}$ の圧力で表面粗さが 30 nm 以上の保護層を作製することができる。また、本発明のプラズマディスプレイパネルは、第1の電極及び誘電体ガラス層が配設されたフロントカバープレートと、第2の電極及び蛍光体層が配設されたバックプレートとが、前記誘電体ガラス層及び蛍光体層を対向させた状態で配され、前記フロントカバープレート及びバックプレートの間に隔壁で仕切られた放電空間が形成されたプラズマディスプレイパネルであって、前記誘電体ガラス層には、6配位の不純物イオンを含む（ $n00$ ）面、あるいは（ $mm0$ ）面（ただし n, m は1以上の整数）配向の酸化マグネシウム（ MgO ）から成る保護層が被覆されていることを特徴とする。

【0079】この構成のプラズマディスプレイパネルによっても、 MgO 保護層の2次電子放出係数を向上させることによって放電電圧が低下し、かつ、パネル輝度の向上を図ることができる。前記プラズマディスプレイパネルは、第1の電極及び誘電体ガラス層が配設されたフロントカバープレートの誘電体ガラス層に、（ $n00$ ）面、又は（ $mm0$ ）面（ただし n, m は1以上の整数）に配向し、かつ、6配位の不純物イオンが含有された酸化マグネシウム（ MgO ）保護層を形成する第1ステップと、 MgO 保護層が形成されたフロントカバープレートと、第2の電極及び蛍光体層が配設されたバックプレートとを、対向して配すると共に、フロントカバープレート及びバックプレートの間に形成される放電空間内にガス媒体を封入する第2ステップとを備える方法によって製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に係る交流面放電型PDPの概略断面図である。

【図2】 MgO 保護層を形成する際に用いるCVD装置の概略図である。

【図3】実施例における放電開始電圧と保護層の表面粗さ（凹凸の寸法）との関係を表した特性図である。

【図4】従来の一般的な交流面放電形PDPの概略断面図である。

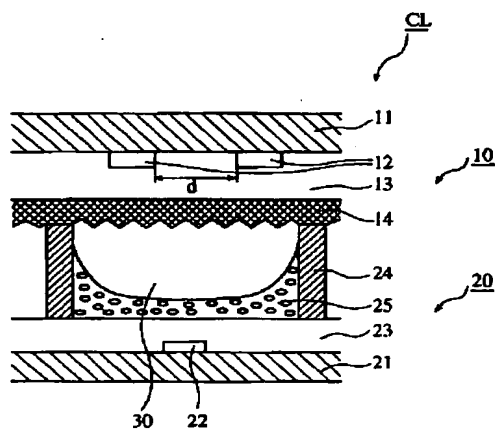
【符号の説明】

- 10 前面パネル
- 11 前面ガラス基板（フロントカバープレート）
- 12 放電電極（表示電極）
- 13 誘電体ガラス層
- 14 微細な凹凸のついた（ 100 ）面あるいは（ 110 ）配向面誘電体保護層
- 20 背面パネル
- 21 背面ガラス基板（バックプレート）
- 22 アドレス電極
- 23 誘電体ガラス層
- 24 隔壁
- 25 蛍光体

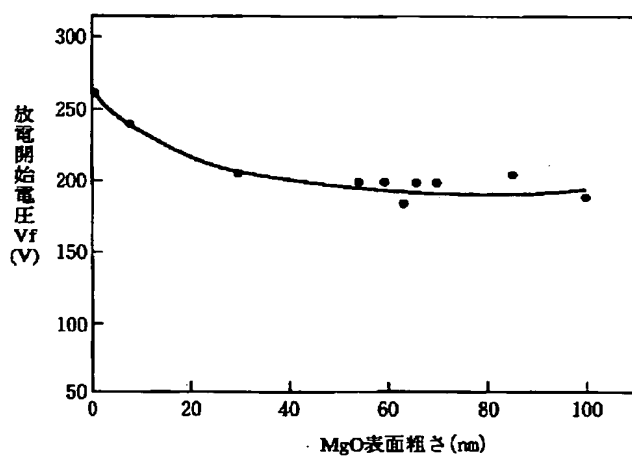
- 30 放電空間
- 40 CVD装置
- 41 アルゴンガスボンベ
- 42, 43 気化器
- 44 酸素ガスボンベ
- 45 CVD装置本体
- 46 基板加熱ヒータ
- 47 誘電体ガラス層が形成されたガラス基板
- 48 高周波電源
- 49 排気装置

- 51 前面ガラス基板
- 52 放電電極 (表示電極)
- 53 誘電体ガラス層
- 54 保護層
- 55 背面ガラス基板
- 56 アドレス電極
- 57 誘電体ガラス層
- 58 隔壁
- 59 蛍光体
- 60 放電空間

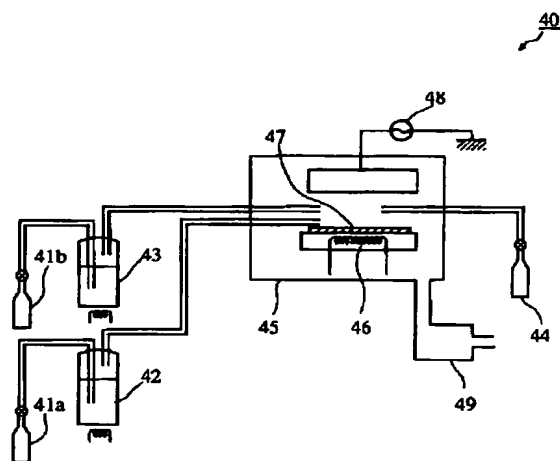
【図1】



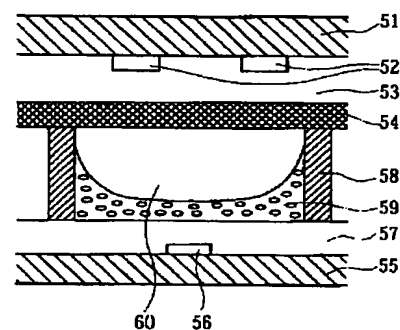
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 安井 秀明
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 工藤 眞壽
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内